

О. С. Залыгина, В. И. Чепрасова, О. Ю. Кузьменкова,  
*Белорусский государственный технологический университет, Минск,  
Республика Беларусь*

## **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ХЛОРИДНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ**

The article proposes the extraction of zinc ions from spent electrolytes of chlorides-ammonium galvanizing by precipitation with sodium phosphate in order to obtain white pigments. The processes occurring during the heat treatment of the formed materials, on the basis of which a two-stage heat treatment mode is selected, are studied. The obtained materials can be used as pigments in various industries.

Одной из проблем гальванического производства является образование отработанных электролитов, которые характеризуются высокой концентрацией ионов тяжелых металлов. В настоящее время в большинстве случаев они сбрасываются на очистные сооружения совместно с промывными сточными водами, в которых концентрация ионов тяжелых металлов в 100–150 раз ниже. Это приводит к нарушению стабильности работы очистных сооружений, а также потере ценных металлов, которые во время очистки переходят в осадок сточных вод. Поэтому нами было предложено отводить отработанные электролиты отдельным потоком, а затем использовать их как вторичное сырье для получения пигментов [1].

Исследования проводились на отработанных хлоридно-аммонийных электролитах цинкования, т.к. цинковые покрытия являются самыми распространенными, а хлоридно-аммонийные электролиты широко используются в промышленности вследствие ряда их преимуществ. На предыдущих стадиях исследований [2, 3] в качестве осадителя ионов цинка из отработанных электролитов хлоридно-аммонийного цинкования (ОЭЦ) был выбран фосфат натрия. Также были установлены наилучшие условия осаждения (осаждение до  $\text{pH} = 8,5$  с последующим подкислением до  $\text{pH} = 6,9$ , старение в течение 30 мин., промывка осадка до отрицательной качественной реакции на хлорид-ионы, фильтрование и сушка при температуре  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Было установлено,

что при этом образуется смесь фосфата цинка  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (гопеит) и двойная соль фосфат цинка-аммония  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ .

Для определения температуры термообработки полученного осадка был проведен термогравиметрический анализ, результаты которого представлены на рисунке 1.

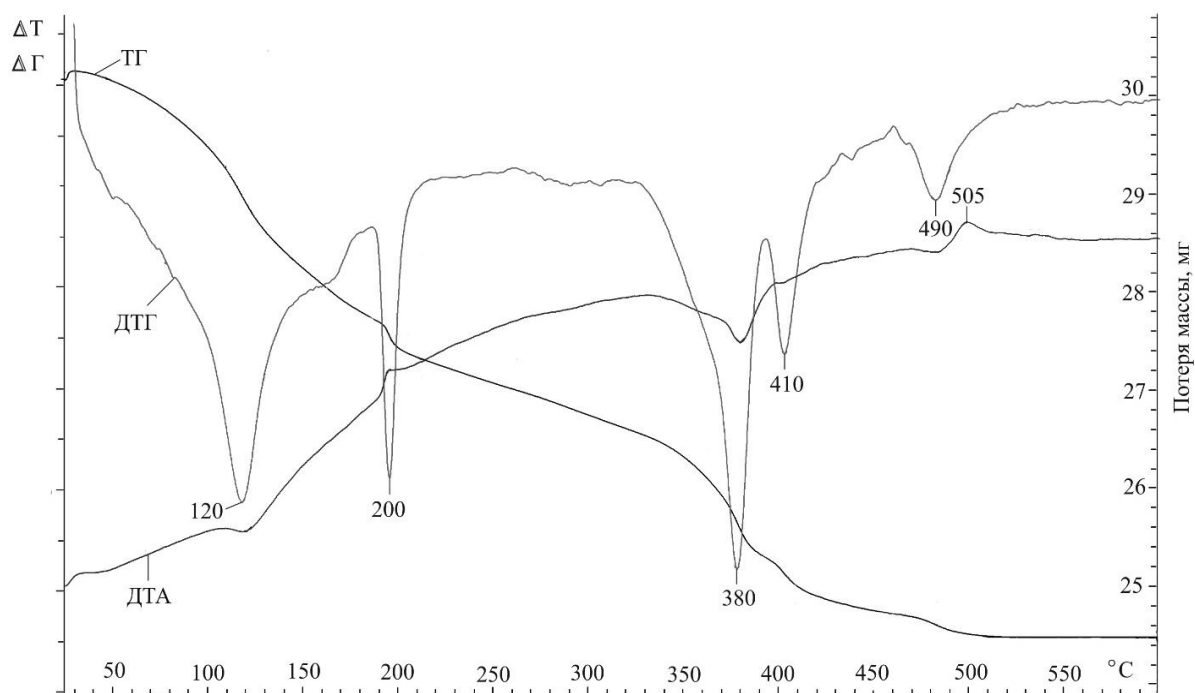


Рис. Результаты термогравиметрического анализа осадка, полученного осаждением  $\text{Zn}^{2+}$  из ОЭЦ раствором фосфата натрия

На кривой ДТГ наблюдается ряд минимумов при 120, 200, 380, 410 и 490 °C. Первый минимум при 120 °C связан с началом дегидратации голеита  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и образованием дигидрата ортофосфата цинка  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При 200 °C происходит его дальнейшая дегидратация с образованием безводного ортофосфата цинка. При 380 °C происходит разложение фосфата цинка-аммония  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  с выделением аммиака и образованием гидрофосфата цинка  $\text{ZnHPO}_4$ , который в свою очередь разлагается при 410 °C. При этом образуется аморфный пиррофосфат цинка  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , который переходит в кристаллическое состояние при повышении температуры, о чем свидетельствует экзотермический эффект при 505 °C на кривой ДТА.

Исходя из данных термогравиметрического анализа нами была проведена термообработка полученного осадка при температуре 505 °С в течение часа. Однако, элементный состав полученных материалов, определенный методом электронно-микроскопического анализа на сканирующем электронном микроскопе *JSM-5610 LV* с системой электронно-зондового энергодисперсионного химического анализа *EDX JED-2201 (JEOL, Япония)*, свидетельствует о неполном разложении  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  (таблица). Поэтому был выбран двухступенчатый режим термообработки с выдержкой в течение часа при температуре 380 °С, которая соответствует разложению фосфата цинка-аммония, и с выдержкой в течение часа при температуре 505 °С, которая соответствует переходу пирофосфата цинка в кристаллическое состояние. Из таблицы видно, что при этом происходит полное разложение фосфата цинка-аммония – в исследуемых образцах азот обнаружен не был. Наличие железа в некоторых образцах обусловлено загрязнением электролита вследствие контакта со стальными деталями, на которые наносится покрытие, и поступлением соединений железа из предыдущих ванн.

Таблица

Элементный состав материалов, полученных после термообработки осадков при осаждении  $\text{Zn}^{2+}$  из ОЭЦ фосфатом натрия

№ предприятия	Элементный состав, мас. %								
	Одноступенчатый режим термообработки					Двухступенчатый режим термообработки			
	Zn	P	O	N	Fe	Zn	P	O	Fe
№1	72,80	11,49	11,72	3,79	0,20	74,80	12,18	12,82	0,20
№2	68,91	12,74	13,85	3,15	1,35	71,21	13,27	14,17	1,35
№3	75,48	10,49	10,73	3,30	-	77,88	11,19	10,93	-
№4	69,13	12,91	14,53	3,43	-	69,93	14,71	15,36	-

Для установления фазового состава термообработанных материалов был проведен рентгенофазовый анализ, который подтвердил образование смеси безводного фосфата цинка  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  и кристаллического пирофосфата цинка  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  при двухступенчатой термообработке.

При термообработке происходило уплотнение и частичное спекание образцов, поэтому их подвергали диспергированию в шаровой мельнице. Тонину помола контролировали величиной остатка на сите № 0056 (остаток на сите № 0056 не превышал 0,05 %). Белизна полученных образцов составила 97–98 %, рН водной суспензии – 7,1–7,5, массовая доля растворимых в воде веществ – не более 0,1 %, маслосмекость – 18–34 г на 100 г материала, что свидетельствует о возможности их использования в качестве пигментов белого цвета.

Таким образом, получение пигментов из отработанных электролитов позволит превратить отход гальванического производства во вторичный материальный ресурс и решить проблему импортозамещения пигментов в Республике Беларусь.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чепрасова, В. И., Залыгина, О. С. Отработанные электролиты цинкования как вторичное сырье для получения пигментов / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, № 3. – С. 318–326.
2. Залыгина, О. С., Чепрасова, В. И., Лиморенко, П. С. Исследование осаждения цинка из отработанного электролита цинкования в виде фосфата / О. С. Залыгина, В. И. Чепрасова, П. С. Лиморенко // Сборник трудов X заочной международной научно-практической конференции «Система управления экологической безопасностью». – Екатеринбург: УрФУ, 2016. – С. 185–189.
3. Чепрасова, В. И., Залыгина, О. С. Исследование влияния времени старения на структуру и свойства пигментов, полученных из отработанных электролитов цинкования / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // Материалы международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления», 19–21 октября 2016 г. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2016. – С. 29–32.